

④日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

②公開特許公報(A) 平3-288534

③Int. CL  
B 01 D 71/02  
C 01 B 3/56

段別記号 500  
A

府内整理番号 8822-4D  
9041-4C

④公開 平成3年(1991)12月18日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑤発明の名称 無電解Pd-Ag合金メッキ膜を有する水素分離膜及びその製造方法

⑥特許 平2-88307

⑦出願 平2(1990)4月4日

⑧発明者 横田 桂 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所内  
⑨発明者 長坂 浩志 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所内  
⑩出願人 株式会社荏原製作所 東京都大田区羽田旭町11番1号  
⑪代理人 弁理士 佐々木 喬蔵 外3名

明細書

1. 発明の名称

無電解Pd-Ag合金メッキ膜を有する水素分離膜及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 耐熱性多孔質体表面をPd-Ag合金を主体とする無電解メッキ膜で被覆したことを特徴とする水素分離膜。

(2) 耐候性とした耐熱性多孔質体表面をバラジウム塗、銀塗、アンセニア又はアミン化合物の少なくとも一つからなる樹脂、ヒドロゲン又はヒドロジニウム塗の少なくとも一つからなる冠元素、アミノ多価化合物又はその塗の少なくとも一つからなるキレート剤を含有し、かつバラジウム塗に対する緩慢の比率は生成すべきPd-Ag合金メッキ膜のバラジウム対塗の比率よりも小さく維持した無電解メッキ液に接触させて、その後面上にPd-Ag合金を主体とする無電解メッキ膜をメッキして、被覆することを特徴とする水素分離膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(粗略上の利用分野)

本発明は、水素透過速度が大きく、また耐熱性に優れ、水素吸収などを起こさない無電解Pd-Ag合金メッキ膜を有する水素分離膜及びその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

バラジウム膜により高純度の水素ガスを分離することは水素の精製方法として広く工業的に用なわれているが、バラジウム膜は従来金属バラジウムを伸延し、複数とすることによって製造され、支持棒で支持して使用されてきた。バラジウム膜が金属バラジウムだけからなるときには、水素穿通においてバラジウムは多孔が生成し、空隙が生じ密性を失るので、密性空隙を生じないように、また強度が大きくなるように、バラジウムと何などの16種元素を合金化して用いることが考えられた。

上記の作達法により形成されるPd膜は薄い膜、水素透過速度が大きくなり、コストの面でも有利

特開平3-288534(2)

であるが、従来的にも製造方法の面からも100μmが現実の限界であり、これよりも薄いと多孔の発生や変形の問題を生じる。

これを解決する手段として、通常な支持体上にパラジウムを担持して薄膜化する方法が考案され、例えば有機あるいは無機の多孔質体の膜の表面に、真空蒸着法やスパッタリング法を用いてパラジウムを薄膜コーティングする方法が報告され、またセラミックス多孔質体の表面に無電解メッキ法によりパラジウムの薄膜を担持する方法が提案された(特開昭62-273029号公報)。この多孔質体にパラジウム薄膜を担持したものは、水素透過速度が実用化されている金属性のそれの6~15倍で、ほぼ全膜厚の厚みに逆比例している。

しかし、この多孔質体にパラジウム膜が担持されたものは、300℃以下の温度で水素の存在下で酸化する可能性がある。そこで、パラジウムを担持した後に銀を二層メッキして加熱処理することにより合金化することが試みられ、パラジウムと銀の層は起因温度の上昇とともに融解が起こり、

やがて膜内で両金属が均一な成で分布するようになるという(「化学工業」1989年11月号第40~41頁)。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、前記の多孔質体に純パラジウム膜を担持したものにおいては、前述したように、水素雰囲気において300℃以下で水素化パラジウム(β相)が生成し、大きな体積増加を示すため、膜に多孔性は変形が生じ(水素脆性)、このため300℃以下の温度で使用できないのはもちろん、加熱・冷却で膜が破損するため、300℃以上の温度で使用する場合でも、耐久性の面で实用に耐えるものではなかった。

また、前記のパラジウムと銀の二層メッキ層を加熱処理する方法においては、既金属性に均一な組成の合金を得るには数々の距離を金属性原子が一定の速度になるまで拡散しなければならず、800℃近くの高温で、かつ長時間の熱処理が必要であり、実際上均一な組成のPd-Ag合金膜を製造することは困難であった。このため、例えば結

果的に銀の状態にとどまった銀の部分は、边缘に水素透過速度が速く、分離膜の性能を低下させ、パラジウムの状態にとどまった部分は、水素脆性を生じる等、多くの問題を有していた。

Pd-Ag合金膜は、水素脆性を起こさないだけでなく、水素透過速度も純パラジウムの1.5~4倍と大きいため、多孔質体の表面に均一なパラジウム合金膜を形成させる技術が開発されてきた。しかし、電気メッキによるときは基材が導電性でなければならず、また基材の形状、形状によっては均一なメッキ膜を形成することができず、これまで基材のいかんにかかわらず、その表面に均一なPd-Ag合金膜を形成する手段はなかった。

本発明は多孔質体の表面に均一なPd-Ag合金膜を有する水素分離膜及びその製造方法を得ることを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、下記の構成によって上記の目的を達成した。

(1) 耐熱性多孔質体表面をPd-Ag合金を主体とする無電解メッキ膜で被覆したことを特徴とする水素分離膜。

(2) 耐熱性とした耐熱性多孔質体表面をパラジウム塗、銀塗、アンモニア又はアミン化合物の少なくとも一つからなる塗浴、ヒドラジン又はヒドラジニウム塩の少なくとも一つからなる還元剤、アミノ多価酸又はその塩の少なくとも一つからなるキレート剤を含めし、かつパラジウム塗に対する組成の比率は形成すべきPd-Ag合金メッキ膜のパラジウム対銀の比率よりも小さく担持した無電解メッキ液に接触させて、その表面にPd-Ag合金を主体とする無電解メッキ膜をメッキして、被覆することを特徴とする水素分離膜の製造方法。

本発明において、耐熱性多孔質体は200℃以上の温度に耐える耐熱性を有し、処理すべき気体と反応性を有せず、かつ40~50,000Åの均一な小孔を有する多孔質体を使用するのが適当である。多孔質体の材質は金属性はセラミック

特開平3-288534(9)

が好みしい。例えばアルミナ等の無孔体、ハイコール硝子のような多孔質鏡子、ステンレス鋼焼結体などを用いることができる。また材質は無機物に限定されず、十分な耐熱性があれば有機物でもよい。多孔質体は、最初から多孔質でなくてもよく、精密体上にPd-Ag合金を主体とする無電解メッキ膜をメッシュにより形成させた後、エッチング等により精密体を多孔質化してもよい。

前記の無電解メッキ液中にはその性能を向上させる他の元素を合含などの形で含有させることができる。

本発明の水素分離膜を製造するにまつては、この多孔質体を焼成後、触媒活性化処理を行い、その処理として例えば多孔質体表面に活性化したパラジウムを被覆する処理を行う。この処理（活性化処理）は、例えばSnCl<sub>4</sub>溶液及びPdCl<sub>2</sub>溶液による浸漬処理を交互に行うことによって好適な結果を得ることができる。SnCl<sub>4</sub>溶液、PdCl<sub>2</sub>溶液に加えてAgNO<sub>3</sub>溶液への浸漬処理を行っても良い。これらの浴液によそ

處理を交互に行う四、一つの浴液の处理後、純水による十分な洗浄を行なうのが通常である。この処理を行うことにより、後の無電解メッキ液において、均質で均一な厚さのPd-Ag合金膜を形成させることができる。

次いで、この処理した多孔質体の表面をバラジウム化合物及び銀化合物を含有する無電解メッキ液に接触させる。その接触のさせ方は、浸漬が最も一般的であるが、場合によっては吹付けなどの手段を探ることもできる。

本発明の製造方法で使用する無電解メッキ液に添加するバラジウム塩としては本質的にすべての2価バラジウム塩、均塩が使用できる。例えばPdCl<sub>2</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub>、Pd(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>、Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、PdSO<sub>4</sub>等である。銀塩についても、水溶液になりえるすべての銀塩が使用できる。例えばAgNO<sub>3</sub>、Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KAg(CN)<sub>2</sub>、AgI、AgCN等である。

メッキ液中のバラジウム塩と銀塩との比率をバラジウム対銀のモル比で1:1としたときには、

ほとんど段だけからなるメッキ膜が生成するようにな、メッキ液中のバラジウム塩と銀塩との比率（バラジウム対銀の比で表わす）と同じ比率をもつPd-Ag合金ノック膜が生成されることがなく、生成するPd-Ag合金メッキ膜のバラジウム対銀のモル比は液中のモル比に対しそれぞれ、メッキ液中の銀のモル比と生成するPd-Ag合金ノック膜中のAgのモル比の関係を調べたところ、第2図に示すような関係にあることが明らかになった。したがって、メッキ液中のバラジウム塩に対する銀塩の比率（バラジウム対銀の比率として表わす）は、生成すべきPd-Ag合金ノック膜のバラジウム対銀の比率よりも小さくする必要がある。

第2図に見られるようにメッキ液中のバラジウムに対する銀のモル比を大きくすると、Pd-Ag合金ノック膜中の銀の生成割合が増す傾向にある。この関係により0から1.00までの任意の割合を持つPd-Ag合金ノック膜を得ることができる。Pd-Ag合金膜中の銀の含有割合は2

0~30%（原子）とするのが水素透過速度を増大させる上で好ましい。ただし、メッキ液中のAg/Pdのモル比と膜中のAg/Pdのモル比の関係についてはノック条件、温度、pH、各添加剤の濃度等で若干異なるため、各条件毎にその関係を把握する必要がある。

メッキ液の安定性と実用的なメッキ速度を得るためににはバラジウムと銀を合せた濃度が0.005~0.05mol/lであることが好ましい。

樹脂は、バラジウム及び銀の結晶形態、結晶の安定化、pH調整のために必要とされ、アソニニア又はアルキルアミン、エタノールアミン、エチレンジアミン等のアミン化合物が用いられる。これらを一緒にし数種混合する。アソニニアを用いる場合、0.5~5.0mol/lが好ましい。また、メッキ液のpHは9~14とすることが好ましい。

還元剤としては、ヒドラジン又はヒドロジニウム化合物の少くとも一種を用いる。ヒドロジニウム化合物としては、例えば硫酸ヒドラジン、塩酸

特開平3-288534(4)

ヒドラジンを用いることができる。特に、ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン等のヒドラジニウム化合物を用いる場合、光沢のあるメッキ層が安定して得られる。このとき、0.003～0.05 mol/Lの濃度とするのが好ましい。

還元剤は、通常先に金属イオン、塩基、キレート剤等を含む水溶液を塗装後、その水溶液に對に塗装した還元剤の水溶液を入れることにより加えられる。

キレート剤は、パラジウム及び銀イオンを安定化するためのものであり、メッキ液にキレート剤を加えておくことにより、安定した浴が得られる。

キレート剤としては、アミノ多価鉄酸又はその塩の少なくとも一つが用いられる。その例としては、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、トリエチレンチトラミン六酢酸等を挙げることができ、それらを1種ないし数種加える。この時0.01～1.0 mol/Lの濃度が適当である。このキレート剤を添加すること

によりPd-Ag合金の無電解メッキを内面に行なうことができる。

その後、一般的無電解メッキ浴に用いられる改良剤や安定化剤等の微量の添加剤も利用できる。

本発明の製造方法において使用される無電解メッキ液は、安定な水溶液で構成される。好適な液の組成をもつメッキ液の構成の仕方を次に示す。

a) パラジウム塩と銀塩とを合せた濃度が0.

0.01～0.5 mol/Lの所定量のパラジウム塩と銀塩を混合する。ただし、パラジウム塩に対する銀塩の比率は厳密すべきPd-Ag合金メッキ液のパラジウム対銀の比率よりも小さく維持する。

b) 0.01～5.0 mol/Lの塩基を加える。

c) 0.001～10 mol/Lのキレート剤を加えて、浴を安定化する。

d) 0.0005～0.5 mol/Lの還元剤を加える。

メッキ液は、パラジウム及び銀の金属イオン、還元剤の濃度が高いと、或いはキレート剤、塩基

の濃度が低いと金属塩が自然に還元されて高い金属粉末を析出する傾向を有する。また、逆の場合にはメッキ液が下がり、実用的でなくなる。

メッキはメッキ液の濃度を減ることにより実用的なメッキ速度が得られる。その濃度は3.0～0.1 mol/Lが適当であり、8.5°Cを越える温度では浴が不安定になり、3.0°C未満ではノッキ速度が十分ではない。

ノッキ速度は液の組成、温度、時間により変化するため、正確には測定できないが、通常1時間当たり2～20 μmの厚みで膜が形成される。

浸漬時間によりPd-Ag合金膜の膜厚が制御できるが、多孔質体の孔を完全に覆うにはある程度の厚みが必要であり、孔径の大きいもの程、より厚い膜を必要とする。例えば、0.5 μmの平均孔径の多孔質体では数μmの膜厚が適当であり、0.5～3時間の浸漬により製膜することができる。

膜は数百μmまで厚くしても光沢のある膜を呈している。

このように、多孔質体を無電解メッキ液に例えれば浸漬することにより前述の前処理によって形成されたPd-Ag合金上にPd-Ag合金を析出させ、多孔質体の表面側開口部(孔径の)を覆って連続したPd-Ag合金膜を形成させることができる。この際、マスキング等により必要な部分のみにPd-Ag合金膜を形成させるのが適当である。

なお、無電解メッキにおける上記に説明した事項以外の無電解メッキ液の浴の条件、例えば添加剤など、及び無電解メッキの作業条件などは既に知られているとおりの条件によって行なうことができる。

前記した無電解メッキにより得られたPd-Ag合金メッキ膜は、单相固溶体であり、X線回折から求めた合金の格子定数は、合金組成とともに単調に変化し、パラジウムと銀の各々の格子定数の中間の値を示している。既の均質性はX線マイクロアナライザーによるPdとAgの面分析の結果からも確認された。

特開平3-288534(5)

前記メッキ膜は、母体との密着性を高めるために熱處理を行ってよい。熱處理は100~600℃で行なわれ、不純物の除去や均質化なども設立つ。このように耐熱性多孔質体表面に無電解によりPd-Ag合金メッキ膜を形成したものは、水素分離膜として優れた性質を有する。

(作用)

上述のように無電解メッキにより形成された耐熱性多孔質体表面にPd-Ag合金メッキ膜を有する水素分離膜は、その膜の一方の側に水素を含む混合ガスを供給すると、その合金膜は水素のみを透過させ、分離膜の他方の側から純粋な水素が放出する。水素の透過速度は膜の両側の水素分圧の差に比例し、また温度が高い程増大する。

本発明による分離膜では、水素ガスの透過速度が大きくなり500℃圧力差5kg/cm<sup>2</sup>の場合、透過速度は約40cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>·minであり、従来の鉄粉を用いて製造したPd-Ag合金膜のそれの5~10倍に達する。また耐熱性多孔質体として耐熱性の高い材料を用いれば500℃迄の高温まで使用可能である。

することができるため、膜反応器に使用する場合にも有効であり、例えば、この水素透過膜を備えた反応器内で水素を生成するメタノールの改質反応

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$

を生じさせて、その反応系から膜を通して水素を分離することにより、改質反応の水素化率を大幅に高め、同時に高純度の水素を発生させる高効率の膜反応器ないしは水素発生装置が製作できる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

0.2~0.4mmの孔径を持った、外径6mm×内径5mm×長さ60mmのステンレス鋼製実験結果孔チューブを用い、アセトニ超音波洗浄をし、乾燥後、チューブ両端をシリコンゴムで栓をした状態でSnCl<sub>2</sub>溶液及びPdCl<sub>2</sub>溶液による交換処理を行うことにより前記チューブ外表面

にパラジウム膜を析出させた。洗浄後をした状態で次の無電解メッキ液に浸漬して無電解メッキを行った。

PdCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.01 mol/l
AgNO <sub>3</sub>	0.001mol/l
ENa · EDTA	0.1 mol/l
DTPA	0.01 mol/l
NH <sub>4</sub> OH	3.0 mol/l
H <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	0.01 mol/l
pH	11.5
温度	50℃

浸漬時間2時間で光沢をもつPd-Ag合金メッキ膜をチューブの外表面に均一にメッキすることができた。

これにより得られたPd-Ag合金膜チューブ1とステンレス鋼製外管2とを二重管とした第1図に示すセルを製作し、試験装置とした。チューブ1のシールは販売のジョイント3を用いた。

これを電気炉に入れ、加熱しながら測定を行なった。

まず出口管6のバルブを開じて入口管4よりヘリウムガムを供給し5kg/cm<sup>2</sup>に保った後で、チューブ1を取り付けたセッケン膜流量計により漏れをチェックしたが、まったくセッケン膜の動きはなくPd-Ag合金無電解メッキ膜はガスクロマグラフ用膜であることを確認した。次に入口管4より不純水素ガスを供給し、チューブ1内に送達する精製水素ガス出口管6から出る純水素ガスの流量を測定した。500℃、4kg/cm<sup>2</sup>の条件下で、出口管6から1kg/cm<sup>2</sup>の圧力を有する水素ガスが約4000mL/min(換算40mL/kg·min)の流量で放出された。

また、水素露点にて室温から500℃までの加熱・冷却を15回繰り返したが、各膜・反応等はまったく変化しなかった。

実施例2

0.2~0.4mmの孔径をもつAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多孔質体チューブ(外径8mm×内径5mm×長さ60mm)を用いて、実施例1に記載の方法でPd-Ag合金メッキ膜を形成した後、ジョイントのフュ

特開平3-288534(6)

ルールをボリ4フッ化エチレンに変えて、同じ試験セルに固定して測定を行った。

A<sub>g</sub>O 多孔質体チューブでは貴細孔のフェルールを用いた場合にはシールできる前に割れてしまうため、ボリ4フッ化エチレンを用いた。ボリ4フッ化エチレンでは耐熱性が不十分であるため、測定は200℃までとした。

200℃でのガスのリークがないこと、及び不純水蒸ガスを供給して純水蒸が約200mL/minの流量で得られることを確認した。

(発明の効果)

本発明の水蒸分離膜は、白裂の発生や変形が生じないものであり、強度も大きいだけでなく、高い温度でも耐久性があり、またPd-Ag合金膜を厚く形成することができるため、水蒸透過速度が大きく、工業使用に適している。

また、本発明の水蒸分離膜の製造方法では、均質なPd-Ag合金を主体とする膜を容易に製造することができ、白裂の発生や変形を生じないPd-Ag合金を主体とする膜を製造することがで

きる。無電解メッキによるため多孔質体が鉛めっきによる影響を受けることがなく、その材質もそれほど制限されることはない。

4. 図面の簡単な説明

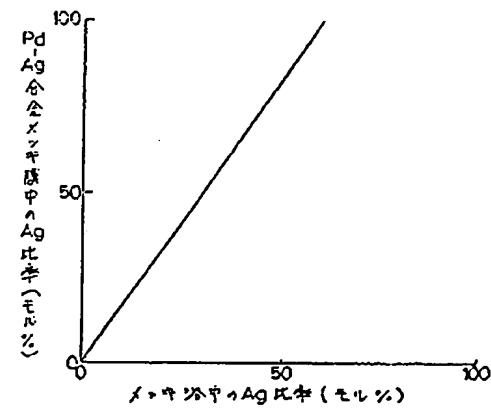
第1図は、本発明の実施例1で用いられた、Pd-Ag合金膜を有するセルを備えた試験装置を示し、第2図はメッキ液中の銀のモル比と生成するPd-Ag合金膜中の銀のモル比との関係を表わすグラフを示す。

1…Pd-Ag合金膜チューブ 2…外管  
3…ジョイント 4…人口管  
5…出口管 6…精製水蒸ガス出口管

代理人弁理士 (8107) 佐々木 晴輔  
(ほか3名)



第2図



図一  
A

